

青叶胆吡酮成分的分离和鉴定

何仁远* 冯树基** 聂瑞麟

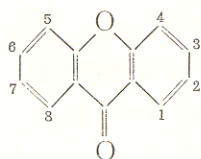
(中国科学院昆明植物研究所)

THE ISOLATION AND IDENTIFICATION OF XANTHONES FROM SWERTIA MILEESIS

He Ren-yuan, Feng Shu-ji and Nie Rui-lin

(Kunming Institute of Botany, Academia Sinica)

前报^[1] 我们从云南用于治疗急性病毒性肝炎的草药青叶胆 (*Swertia mileensis* T. N. He et W.) 中鉴定了它的苦味甙。因还未见文献记载该植物的吡酮成分, 为此我们对分离到的三个吡酮成分经 UV, IR, ¹H NMR, MS 证明为: 1,8-二羟基-3,5-二甲氧基吡酮 (1,8-dihydroxy, 3,5-dimethoxy xanthone) I; 1,8-二羟基-3,7-二甲氧基吡酮 (1,8-dihydroxy, 3,7-dimethoxy xanthone) II; 1-羟基-3,7,8-三甲氧基吡酮 (1-monohydroxy 3,7,8-trimethoxy xanthone) III, 结构见图。现报告如下:



I: 1,8=OH; 3,5=OCH₃

II: 1,8=OH; 3,7=OCH₃

III: 1=OH; 3,7,8=OCH₃

实 验

熔点用微量熔点仪测定 (未校正)。核磁共振谱用 Brucker WH-90 脉冲付立叶变换波谱仪测定, 内标 TMS, 溶剂 CDCl₃。红外光谱用 IR-450 型分光光度计测定, 紫外光谱用岛津 UV-210A 测定。

青叶胆粗粉 2500 克, 用甲醇提取, 回收甲醇后, 加水溶解提取物, 过滤除去叶绿素等不溶物, 用石油醚萃取获得黄色粗吡酮混晶, 用硅胶 G 50 克, 以制备薄层板 (30 × 45 cm) 分离, 展开剂 (苯: 醋酸 = 50:1) 共展开四次, 把 R_f 值相同色带的硅胶 G 刮下, 分别用氯仿洗脱得吡酮化合物 I、II、III。用甲醇结晶, I、II 各重 100 毫克, III 重 30 毫克。总吡酮含量接近万分之一左右。

1,8-二羟基-3,5-二甲氧基吡酮 (I): 95% 乙醇重结晶, 淡黄色针状晶, mp 188—190°C, FeCl₃ 反应 (+)。UV $\lambda_{\max}^{\text{MeOH}}$ (nm): 254, 277, 333, 382 (sh.); $\lambda_{\max}^{\text{MeOH} + \text{AlCl}_3}$

[下转第 76 页]

〔上接第68页〕

(nm): 254, 277, 333, 382 (sh.), 分别移至 265, 287, 376。再添加盐酸光谱带无变化。 $\lambda_{\max}^{\text{MeOH}+\text{NaOAc}}$ (nm): 254, 277, 333, 382 (sh.)。IR $\nu_{\max}^{\text{KBr}} \text{cm}^{-1}$: 3150—2800 (弱宽峰, 螯合羟基); 1670, 1640 (共轭C=O); 1610, 1582, 1492 (芳环)。 $^1\text{H NMR } \delta$: 11.9, 11.3 (各1H, 均s, C_1 , C_8 -OH); 7.28 (1H, d, $J=9.5$ cps, C_6 -H); 6.75 (1H, d, $J=9.5$ cps, C_7 -H); 6.53 (1H, d, $J=2.2$ cps, C_4 -H); 6.35 (1H, d, $J=2.2$ cps, C_2 -H); 3.95, 3.90 (各3H, s, C_3 , C_5 - OCH_3)。MS m/e : 288 (M^+), 273 (M^+-CH_3), 258 ($\text{M}^+-\text{CH}_2\text{O}$), 245 ($\text{M}^+-\text{CH}_3-\text{CO}$)。

1,8-二羟基-3,7-二甲氧基吡啶酮(Ⅱ): 甲醇重结晶, 淡黄色针状晶, mp 190—192°C, FeCl_3 反应(+), UV $\lambda_{\max}^{\text{MeOH}}$ (nm): 238, 263, 311 (sh.), 328, 380 (sh.); $\lambda_{\max}^{\text{MeOH}+\text{AlCl}_3}$ (nm): 238, 277, 330, 365, 再添加盐酸光谱带无变化; $\lambda_{\max}^{\text{MeOH}+\text{NaOAc}}$ (nm): 238, 263, 311, 328, 380 (sh.)。IR $\nu_{\max}^{\text{KBr}} \text{cm}^{-1}$: 3100—2600 (弱宽峰, 螯合OH); 1670, 1640 (共轭C=O); 1605, 1575, 1508 (芳环)。 $^1\text{H NMR } \delta$: 12.07, 11.94 (各1H, s, C_1 , C_8 -OH); 7.29 (1H, d, $J=8.7$ cps, C_6 -H); 6.86 (1H, d, $J=8.7$ cps, C_5 -H); 6.37 (1H, d, $J=2.2$ cps, C_4 -H); 6.31 (1H, d, $J=2.2$ cps, C_2 -H); 3.93, 3.88 (各3H, s, C_3 , C_7 - OCH_3)。MS m/e : 288 (M^+), 273 (M^+-CH_3), 258 ($\text{M}^+-\text{CH}_2\text{O}$), 245 ($\text{M}^+-\text{CH}_3-\text{CO}$)。

1-羟基-3,7,8-三甲氧基吡啶酮(Ⅲ): 95%乙醇重结晶, 淡黄色针状晶, mp 157—159°C [文献150°C]。 FeCl_3 反应(+), UV $\lambda_{\max}^{\text{MeOH}}$ (nm): 239, 259, 311, 373 (sh.); $\lambda_{\max}^{\text{MeOH}+\text{AlCl}_3}$ (nm): 分别移至 236, 274, 328。 $\lambda_{\max}^{\text{MeOH}+\text{NaOAc}}$ (nm): 239, 259, 311, 373 (sh.)。IR $\nu_{\max}^{\text{KBr}} \text{cm}^{-1}$: 3000—2600 (弱宽峰, 螯合羟基); 1660 (共轭C=O); 1670, 1572 (芳环)。 $^1\text{H NMR } \delta$: 13.24 (1H, s, C_1 -OH); 7.39 (1H, d, $J=9.5$ cps, C_6 -H); 7.19 (1H, d, $J=9.5$ cps, C_5 -H); 6.35 (1H, d, $J=2.93$ cps, C_4 -H); 6.32 (1H, d, $J=2.93$ cps, C_2 -H); 3.93, 3.88 (各3H, 均s, C_3 , C_7 , $-\text{OCH}_3$)。MS m/e : 302 (M^+), 287 (M^+-CH_3), 273 (M^+-CHO), 259 ($\text{M}^+-\text{CH}_3-\text{CO}$)。

上述Ⅰ、Ⅱ、Ⅲ化合物数据仅Ⅲ熔点与文献略异外, 其它一切数据均与文献相符〔2〕。

致谢: 本工作得到周俊副教授的指导和帮助, 仪器分析由我所物理仪器组的同志协助测定, 质谱由五七六一一部队测定, 均在此表示衷心感谢。

参 考 文 献

- 〔1〕 何仁远、裴瑞麟, 1980: 云南植物研究 2(4) 480—482。
- 〔2〕 富森毅、吉崎正雄、难波恒雄, 1974: 药学杂志(日), 94(5), 647—651。